

## **JP2002179967**

Publication Title:

ULTRAVIOLET CURABLE INK-JET INK COMPOSITION AND PROCESS FOR PRODUCING IT

Abstract:

Abstract of JP2002179967

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an ultraviolet curable ink composition for ink jet recording that exhibits good pigment dispersibility, curability and solvent resistance without using an organic solvent. **SOLUTION:** The ultraviolet curable ink composition for ink jet recording comprises a dispersant for use in dispersing a pigment and a monomer and/ or an oligomer for dissolving the dispersant so as to dissolve the dispersant without an organic solvent. Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

-----

Courtesy of <http://v3.espacenet.com>

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-179967

(P2002-179967A)

(43) 公開日 平成14年6月26日 (2002. 6. 26)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード <sup>*</sup> (参考)
C 0 9 D 11/00		C 0 9 D 11/00	2 C 0 5 6
B 4 1 J 2/01		B 4 1 M 5/00	E 2 H 0 8 6
B 4 1 M 5/00		B 4 1 J 3/04	1 0 1 Y 4 J 0 3 9

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願2000-383563 (P2000-383563)	(71) 出願人	000002886 大日本インキ化学工業株式会社 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
(22) 出願日	平成12年12月18日 (2000. 12. 18)	(72) 発明者	山口 尚男 埼玉県上尾市菅谷1-102-2-103
		(74) 代理人	100088764 弁理士 高橋 勝利

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 紫外線硬化型ジェットインク組成物及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 有機溶剤を用いずに顔料分散性、硬化性、耐溶剤性が良好なジェットインク記録用紫外線硬化型インク組成物を提供する。

【解決手段】 顔料分散に用いる分散剤と該分散剤を溶解するモノマー及び／またはオリゴマーを含有させて、分散剤を有機溶剤なしで溶解させる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】顔料分散に用いる分散剤と、該分散剤を溶解するモノマー及び／またはオリゴマーを含有することを特徴とする無溶剤系の紫外線硬化型ジェットインク組成物。

【請求項2】顔料分散に用いる分散剤が、高分子化合物であることを特徴とする請求項1に記載の紫外線硬化型ジェットインク組成物。

【請求項3】顔料分散に用いる分散剤が、塩基性の吸着基を持つことを特徴とする請求項2に記載の紫外線硬化型ジェットインク組成物。

【請求項4】顔料分散に用いる分散剤が、ポリ（エチレンイミン）-ポリ（12-ヒドロキシステアリン酸）グラフトポリマーであることを特徴とする請求項3に記載の紫外線硬化型ジェットインク組成物。

【請求項5】顔料分散に用いる分散剤を溶解するモノマー及び／またはオリゴマーが、紫外線硬化性であることを特徴とする請求項1～4の何れかに記載の紫外線硬化型ジェットインク組成物。

【請求項6】顔料分散に用いる分散剤を溶解するモノマーが、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレートであることを特徴とする請求項5に記載の紫外線硬化型ジェットインク組成物。

【請求項7】顔料分散に用いる分散剤を、有機溶媒を含有させずに、モノマー及び／またはオリゴマーに溶解する工程を有することを特徴とする紫外線硬化型ジェットインク組成物の製造方法。

【請求項8】顔料分散に用いる分散剤を、モノマー及び／またはオリゴマーに溶解して得られる分散剤組成物と、少なくとも、顔料、紫外線硬化型樹脂組成物及び光重合開始剤とを混合して製造することを特徴とする請求項7に記載の紫外線硬化型ジェットインク組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、顔料分散性、硬化性、耐溶剤性に優れた無溶剤系の紫外線硬化型ジェットインク組成物及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】インクの微小液滴をノズルより吐出し印字記録するジェットインク記録方式は、静粛且つ小型化が容易であるために多くの分野で注目されている。産業用途においては、ジェットインク受理層の無い、または形成できないために水性ジェットインクが利用不可能な対象、例えば、飲料缶へのマーキング、プリント配線板等の電子部品、液晶パネル用カラーフィルターなど金属類やプラスチック類、ガラス等に記録するため利用される。このような用途においては耐水性、耐溶剤性、耐摩擦性などが求められることが多く、そのような特性を満足する紫外線硬化型ジェットインクが要望されている。

【0003】一般にジェットインク記録方式においては、吐出安定性を満足するために、インクの粘度を低くする必要がある。しかし、インクの粘度を下げるためや、顔料分散用の高分子分散剤を溶解させるために用いられる有機溶剤が存在すると、溶剤乾燥工程を設けなければならないばかりか、有機溶剤が残留すると硬化物の三次元網目構造の密度が落ちて耐溶剤性、耐摩擦性が低下することや、徐々に揮発する残留有機溶剤の人体への悪影響といった欠点がある。

【0004】インク粘度の低下には低粘度オリゴマー、モノマーの使用や、印字ヘッドの加熱による低粘度化などによって対応可能であったが、顔料分散に優れた効果を持つ高分子分散剤は紫外線硬化型樹脂に難溶性であり、トルエン、MEKなど一部の有機溶剤に溶解させて使用されるため、インクの無溶剤化が難しかった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】そこで本発明は、従来のジェットインクにおける上記欠点を改善し、有機溶剤を用いずに顔料分散性、硬化性、耐溶剤性が良好なジェットインク記録用紫外線硬化型インク組成物を提供するものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記問題点を解決するためジェットインク組成物に用いる高分子分散剤と紫外線硬化型モノマー及び／またはオリゴマーの組み合わせを鋭意検討した結果、特定の高分子分散剤と紫外線硬化型樹脂の組み合わせで高分子分散剤が溶解することをつきとめ、この樹脂組成物を使用することで顔料分散性が良好で有機溶剤を含まない紫外線硬化型ジェットインクの製造ができることを見出し、本発明に到達するに至った。

【0007】即ち、本発明は、顔料分散に用いる分散剤を、有機溶剤を使用しないで溶解して製造する紫外線硬化型ジェットインク組成物とその製造方法を提供する。より具体的には、分散剤と該分散剤を溶解するモノマー及び／またはオリゴマーを含有させることにより、顔料を良好に分散し、有機溶剤を全く含有しない紫外線硬化型ジェットインク組成物を提供することを特徴とするものである。

【0008】本発明における顔料の分散剤としては、高分子化合物を用いることが好ましい。中でも塩基性の吸着基を持った高分子分散剤が好ましく、特に、ポリ（エチレンイミン）-ポリ（12-ヒドロキシステアリン酸）グラフトポリマーが好ましい。

【0009】高分子分散剤を用いることで、本発明のジェットインク組成物は有機溶剤を使用しなくても、より良好な顔料分散性が得られる。その理由は、高分子分散剤が有機溶剤中に溶解するのと同様に、モノマー及び／またはオリゴマー中で高分子鎖が伸長し、吸着点が有効に顔料に作用するためと考えられる。

【0010】また、分散剤を溶解するモノマー及び／またはオリゴマーが、紫外線硬化性であることが好ましく、特に、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレートが好ましい。

【0011】本発明の紫外線硬化型インクジェット組成物は、分散剤を溶解するモノマー及び／またはオリゴマーを紫外線硬化性とすることで、著しく良好な耐溶剤性を示す。耐溶剤性が良好となる理由は、非反応性の有機溶剤が含まれていないことで、硬化物の三次元網目構造の密度が高くなっていると考えられること、顔料表面に吸着した分散剤と親和性の高い紫外線硬化型モノマー及び／またはオリゴマーが三次元網目構造中に組み込まれているので、顔料と高分子間の密着力が上がることなどが考えられる。

【0012】

【発明の実施の形態】

【0013】本発明に用いる顔料の分散剤としては、界面活性剤による静電的反発や、高分子化合物の吸着による立体障害を利用したものがあるが、高分子化合物を用いることが好ましい。なかでも塩基性の吸着基を持った高分子分散剤が好ましく、特に好ましい高分子分散剤としては、ポリ(エチレンイミン)-ポリ(1,2-ヒドロキシステアリン酸)グラフトポリマーを挙げることができる。該高分子分散剤は、例えば、アビシア製 商品名「ソルスパス2400GR」等として市販されており、容易に入手可能である。

【0014】しかし、分散剤の溶解性が悪く、分散剤組成物が濁る状態では、紫外線硬化型樹脂中で高分子鎖が伸長せず、吸着点が露出しないために分散剤の効果が得られなくなる。従って、本発明においては、高分子分散剤がモノマー及び／またはオリゴマー中に析出することなく完全に溶解し、透明な分散剤組成物となることが重要である。

【0015】この高分子分散剤を溶解するモノマー及び／またはオリゴマーには非反応性のものもあるが、これは有機溶剤と同様に硬化物からの溶出や、硬化性、耐溶剤性を低下させることが考えられるため紫外線硬化型モノマー及び／またはオリゴマーを用いることが好ましい。そのようなモノマー或いはオリゴマーとしては、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレートやテトラフルフリル(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコール(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレートなどが挙げられる。中でも、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレートが特に好ましく、例えば、大阪有機化学製 商品名「ビスコート#220」、共栄社化学製 商品名「エボキシエステルM-600A」、東亜合成化学製 商品名「アロニックスM-5700」等として市販されているので、容易に入手可能である。なお、本発明では、アクリレートとメタアクリレートとを

併せて(メタ)アクリレートと称している。

【0016】本発明の紫外線硬化型ジェットインク組成物の製造において、高分子分散剤の溶解方法としては、室温で該分散剤を溶解する紫外線硬化型モノマー及び／またはオリゴマーと攪拌混合により溶解することが好ましいが、使用する高分子分散剤が難溶の場合は、紫外線硬化型モノマー及び／またはオリゴマーが熱重合を起こさない温度以下で加熱し攪拌混合することも可能である。この場合、加熱された分散剤組成物が室温まで冷却されたときに高分子分散剤が析出しないことが重要である。有機溶剤により希釈されている高分子分散剤については、真空乾燥等により有機溶剤を留去した後、前記の方法にて溶解することで作製できる。

【0017】高分子分散剤と該分散剤を溶解する紫外線硬化型モノマー及び／またはオリゴマーの比率は、その組み合わせによる溶解度や、インク組成、顔料に対する高分子分散剤の添加量等より適当な値を取ることができる。「ソルスパス2400GR」を2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレートで溶解する場合は、分散剤/モノマー比として1/1以下が好ましい。

【0018】本発明の紫外線硬化型ジェットインクは、上記の方法より得られた分散剤組成物の他、少なくとも顔料、紫外線硬化型樹脂組成物、光重合開始剤により構成されるが、硬化性を上げるための光増感剤や、表面張力を調整するためのレベリング剤等の添加剤を含有させることもできる。

【0019】着色剤となる顔料としては、従来よりジェットインクに使用されている顔料を使用することができる。例えば、アゾレーキ顔料、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料及びキレートアゾ顔料等のアゾ顔料、フタロシアニン顔料、アントラキノン顔料、ペリレン顔料、キノクドリリン顔料、イソインドリン顔料、チオインジゴ顔料、ジオキサジン顔料、キノフタロン顔料等の多環式顔料や、塩基性染料型レーキ及び酸性染料型レーキ等の染料レーキや、ニトロ顔料、ニトロソ顔料、アニリンブラック、昼光蛍光顔料などの有機顔料、酸化チタン、酸化鉄系及びカーボンブラック系等の無機顔料が挙げられる。また、これらの顔料は併用しても良い。顔料は、固形分総量の0.1~15質量%、好ましくは、2~6質量%の範囲で用いる。

【0020】紫外線硬化型樹脂組成物としては、(メタ)アクリレートを使用することが好ましい。(メタ)アクリレートとしては、単官能(メタ)アクリレートや多官能(メタ)アクリレートがあり、これらは各々、単独または2種類以上併用して用いることができる。

【0021】本発明に使用できる単官能(メタ)アクリレートとしては例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、アミル、2-エチルヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、シクロヘキシル、ベンジル、メトキシエチル、ブトキシエチル、

フェノキシエチル、ノニルフェノキシエチル、グリシジル、ジメチルアミノエチル、ジエチルアミノエチル、イソボルニル、ジシクロペンタニル、ジシクロペンテニル、ジシクロペンテニロキシエチル等の置換基を有する(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0022】また、多官能(メタ)アクリレートとしては例えば、1, 3-ブチレンジグリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサレンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 8-オクタレンジオール、1, 9-ノナンジオール、トリシクロデカンジメタノール、エチレンジグリコール、ポリエチレンジグリコール、プロピレンジグリコール、ジプロピレンジグリコール、トリプロピレンジグリコール、ポリプロピレンジグリコール等のジ(メタ)アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、ジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコール1モルに4モル以上のエチレンオキシドもしくはプロピレンオキシドを付加して得たジオールのジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールA 1モルに2モルのエチレンオキシドもしくはプロピレンオキシドを付加して得たジオールのジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパン1モルに3モル以上のエチレンオキシドもしくはプロピレンオキシドを付加して得たトリオールのジまたはトリ(メタ)アクリレート、ビスフェノールA 1モルに4モル以上のエチレンオキシドもしくはプロピレンオキシドを付加して得たジオールのジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールのポリ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド変性リン酸(メタ)アクリレート、エチレンオキシド変性アルキル化リン酸(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0023】本発明に使用する光重合開始剤としては、用いる紫外線硬化性化合物が硬化可能な公知慣用のものがいずれも使用できる。光重合開始剤としては、分子開裂型または水素引き抜き型のものが本発明に好適である。

【0024】本発明に使用する光重合開始剤として、ベンゾインイソブチルエーテル、2, 4-ジエチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、ベンジル、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシド、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ

-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オン、ビス(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルペンチルフォスフィンオキシド等が好適に用いられる。さらにこれら以外の分子開裂型のものとして、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、ベンゾインエチルエーテル、ベンジルジメチルケター、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オンおよび2-メチル-1-(4-メチルチオフェニル)-2-モルフォリノプロパン-1-オン等を併用しても良いし、さらに水素引き抜き型光重合開始剤である、ベンゾフェノン、4-フェニルベンゾフェノン、イソフタルフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチル-ジフェニルスルフィド等も併用できる。

【0025】また、上記光重合開始剤に対し、増感剤として例えば、トリメチルアミン、メチルジメタノールアミン、トリエタノールアミン、p-ジエチルアミノアセトフェノン、p-ジメチルアミノ安息香酸エチル、p-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、N, N-ジメチルベンジルアミンおよび4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン等の、前記重合性成分と付加反応を起こさないアミン類を併用することもできる。もちろん、上記光重合開始剤や増感剤は、紫外線硬化性化合物への溶解性に優れ、紫外線透過性を阻害しないものを選択して用いることが好ましい。

【0026】光重合開始剤と増感剤は、紫外線硬化性化合物総量に対して0.1~20質量%、好ましくは、7~14質量%の範囲で用いる。

【0027】本発明の紫外線硬化型ジェットインクの製造は、光重合開始剤を除く、分散剤組成物、(メタ)アクリレート、顔料等を適正な割合で混合、混練した後、光重合開始剤を加えて攪拌、溶解することで調製することができる。

【0028】混練には、ペイントシェーカー、ボールミル、ディスパーマット(開放式縦型ビーズミル)等の分散機を用いて行うことができる。

【0029】

【実施例】以下、実施例によって本発明を更に詳細に説明するが、本発明の範囲はかかる実施例に限定されるものではない。なお、以下の実施例中、部は質量部を表す。

【0030】

#### 実施例1

[高分子分散剤組成物の作製]

アビシア製 商品名「ソルスパス24000GR」 : 30部

東亜合成化学製 商品名「アロニックスM-5700」 : 70部

以上をステンレスビーカーに入れ、65℃ホットプレート上で加熱しながら1時間攪拌混合し溶解させる。これを分散剤組成物Aとした。

【0031】[紫外線硬化型ジェットインクの作製]

カーボンブラック : 5部

分散剤組成物A : 5部

エチレンオキサイド付加トリメチロールプロパントリアクリレート : 47部  
 ネオペンチルグリコールジアクリレート : 43部  
 以上を直径1mmのジルコニアビーズ200gと共にボ

チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製 商品名「ダロキュア1173」 : 4部  
 ジエチルチオキサントン : 1部  
 4-ジメチルアミノ安息香酸エチル : 3部

【0032】これをプリンター目詰まり防止のため1. ジェットインク1とした。  
 2μmメンブランフィルターで濾過して得た組成物を、 【0033】

#### 実施例2

##### 〔高分子分散剤組成物の作製〕

「ソルスパス24000GR」 : 30部  
 共栄社化学製 商品名「ライトエステルTHF」 : 70部

以上をステンレスビーカーに入れ、65℃ホットプレート上で加熱しながら1時間攪拌混合し溶解させる。これを分散剤組成物Bとした。

【0034】〔紫外線硬化型ジェットインクの作製〕分散剤組成物Aの代わりに分散剤組成物Bを用いた以外は、実施例1と同一の処方で、分散処理、光重合開始剤成分の添加、濾過して得た組成物を、ジェットインク2とした。

#### 【0035】比較例1

##### 〔高分子分散剤組成物の作製〕

「ソルスパス24000GR」 : 30部  
 トルエン : 70部

以上をポリ瓶に入れ、1時間攪拌混合し溶解させる。これを分散剤組成物Cとした。

【0036】〔紫外線硬化型ジェットインクの作製〕分散剤組成物Aの代わりに分散剤組成物Cを用いた以外は、実施例1と同一の処方で、分散処理、光重合開始剤成分の添加、濾過して得た組成物を、ジェットインク3

リ瓶に入れ密栓し、ペイントシェーカーにて2時間分散処理した後、ジルコニアビーズを取り除き、以下の光重合開始剤成分を加えて攪拌混合した。

とした。

#### 【0037】〔評価方法〕

粘度: 25℃において、各インクをE型粘度計にて測定した。

UV照射条件: コンベア式UV照射装置にて、窒素雰囲気下、メタルハライドランプ、コールドミラー使用、120W/cm、0.5J/cm<sup>2</sup>の条件で粘着性が無くなるまでのパス回数を計測した。比較例1で作製したジェットインク3については、トルエンの除去のため真空ポンプで減圧乾燥を行った後、UV照射を行った。

メタノールラビング: メタノールを含ませた綿棒を硬化物上に押しあて、左右に擦りつけて硬化物の剥離、薄化等の破壊が起るまでに綿棒の通過した回数を計測した。

【0038】〔評価結果〕実施例及び比較例で作製したジェットインクの評価結果は、以下の表1のようになった。

#### 【0039】

【表1】

	ジェットインク	粘度[mPa・s]	UV照射回数	メタノールラビング
実施例1	1	27.80	1 pass	100回以上
実施例2	2	24.02	1 pass	100回以上
比較例1	3	21.39	1 pass	15回

【0040】カーボンブラックの分散性が悪い場合、インクの粘度は増粘してチキソ性が現れたり、流動性が無くゲル状になるが、表1より明らかなように、実施例1、2で作製した紫外線硬化型ジェットインク組成物は、有機溶剤で分散剤を溶解した比較例1の紫外線硬化型ジェットインク組成物と同等の粘度となり、分散性が良好であることが確認された。また、硬化性も同等レベルで良好であったが、耐溶剤性については、格段に優れ

ていることが分かった。

#### 【0041】

【発明の効果】本発明の紫外線硬化型ジェットインク組成物は有機溶剤を使用せずに分散性、硬化性が良好で、且つ耐溶剤性が非常に優れたものであり、産業用インクジェットプリンタによる金属類、プラスチック類、ガラス等への印刷に好適である。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2C056 EA13 FC01

2H086 BA59

4J039 AD17 AD21 AE09 BA04 BA13

BA35 BA37 BC07 BC12 BC16

BC17 BC33 BC39 BC53 BC54

BC55 BC56 BC60 BE01 BE22

BE27 CA07 DA02 EA06 EA28

EA39 EA44 FA01 FA02 FA04

GA24